

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-147521

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月20日

B 01 D 53/36
B 01 J 23/40
23/70
23/80
23/84
C 02 F 1/04

3 1 1

H-8516-4D
Z-7918-4G
Z-7918-4G
Z-7918-4G
Z-7918-4G
C-6556-4D

審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 写真処理廃液の処理方法及びその装置

⑯ 特 願 昭61-293798

⑰ 出 願 昭61(1986)12月10日

⑱ 発 明 者 高 林 直 樹 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 小 屋 重 治 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 小 林 一 博 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 五 嶋 伸 隆 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 樽 松 雅 行 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

写真処理廃液の処理方法及びその装置。

2. 発明の要旨

(1) 写真処理廃液を加熱・蒸発・凝縮する蒸発処理方法において、蒸発ガスを下記 (1)~(4)の金属又はその化合物を加付した触媒に接触させることを特徴とする写真処理廃液の処理方法。

(1) Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cu, Ir, Ptからなる触媒成分から選ばれる少なくとも1種

(2) Cu

(3) Zn

(4) Ni

(2) 金属がPt, Pd, Rh又はIrから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の写真処理廃液の処理方法。

(3) 蒸発ガスと金属又はその化合物の接触面が20~400℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の写真処理廃液の処理方法。

法。

(4) 蒸発ガスを冷却させた後に金属又はその化合物に接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の写真処理廃液の処理方法。

(5) 写真処理廃液がチオ硫酸イオンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の写真処理廃液の処理方法。

(6) 蒸発開始時の温度が20~140℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の写真処理廃液の処理方法。

(7) 写真処理廃液の供給手段と、該廃液を受け入れる蒸発槽と、該蒸発槽内の蒸発液を加熱する加熱手段とを有し、該蒸発槽を加熱・蒸発・凝縮する写真処理廃液の処理装置において、蒸発ガスの排出経路上に下記 (1)~(4)の金属又はその化合物を加付した触媒を設けたことを特徴とする写真処理廃液の処理装置。

(1) Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cu, Ir, Ptからなる触媒成分から選ばれる少なくとも1種

特開昭63-147521(2)

1 種

- (2) Cu
(3) Zn
(4) Sn

3. 発明の詳細な説明
【産業上の利用分野】

本発明は、写真用記録媒体による写真感光材料の現像処理に伴ない発生する腐蝕（本明細書において写真感光媒体をいし腐蝕と略す）の加熱・電解処理における腐蝕を効果的に抑制するために適した方法及びその装置に関する。

【発明の背景】

近年、補充量の低減や水洗に伴わる安定化処理を用い、実質的に水洗を行わない、いわゆる無水洗自動現像機による写真処理の普及によって腐蝕量は大幅に減少して来た。

しかしかかる低補充量無水洗方式の写真処理によっても、比較的少量の腐蝕でも、例えばスレイン感光材料の処理で1日に10A程度、印刷版用感光材料の処理で1日に30A程度、カラー感光材

料の処理で1日に30A程度の腐蝕が発生し、その処理が問題となる。

本発明者は、少圧で高濃度（例えばBOD 10,000～30,000ppm、BOD 20,000～40,000ppm 程度）の写真感光媒体を効率的に処理するには現像液が優れていることを見出し、種々の提案を行ってきた（特開昭 59-288001号～288010号、特開昭 61-132000 号、特開昭 61-145000号、特開昭 61-168100 号等参照）。

しかしこの加熱・電解法においては、腐蝕ガスあるいは腐蝕等から、亜硫酸ガス、硫化水素ガス、イオウガス、アンモニアガス等に基づく腐蝕が発生するという問題があり、この問題を解決しない限り、完成されたプロセスとはならなかった。

従来かかる腐蝕対策として、特開昭 60-70611号には、排気管部に置る処理部を設ける方法が提案されている。

しかしこの方法は排出された腐蝕ガスを吸着処理するという一般的処理方法であり、本発明の如

き小規模な腐蝕処理設備に付加するガス処理設備としては不適切なものであった。

腐蝕腐蝕ガスは一般に（成分によっても異なるが）腐蝕の問題を解決すれば装置等の設備で処理可能であると考えられるが、写真媒体を腐蝕して得られる排ガス中の腐蝕ガス濃度は極めて高く、この高濃度の腐蝕ガスを効果的に処理しようとする、装置がすぐに飽和してしまい、ランニングコストが高大になり、また吸着剤の交換作業を頻りに行う必要が生じ、極めて無駄である欠点があった。更に交換作業を少なくしようとすると吸着剤の大きさを大きくする必要があり、設備コストの増大を招くという欠点があった。

他方腐蝕ガスを排気管に付したり、管壁にオゾン酸化処理を施す技術も知られているが、設備コストが高く、またメンテナンスが煩雑である等の欠点がある。

【発明の目的】

本発明は従来技術の欠点を解決し、コスト増を招くことなく、かつ煩雑な作業を要すること

なく、効率よく腐蝕を抑制できる方法及びその装置を提供することを目的とする。

【問題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成すべく創意検討を重ねた結果、本発明に至ったものである。

即ち本発明に係る写真感光媒体の処理方法は、写真感光媒体を加熱・電解・酸化する腐蝕処理方法において、腐蝕ガスを下記 (1)～(4)の金属又はその化合物を担持した触媒（以下、本発明の触媒という）に接触させることを特徴とする。

- (1) Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Pd, Os, Ir, Pt からなる腐蝕還元剤から選ばれる少なくとも1種

(2) Cu

(3) Zn

(4) Sn

本発明の好ましい実施形態としては、本発明の触媒が Pt, Pd, Zn 又は1つから選ばれる少なくとも1種であることであり、また腐蝕ガスと金属又はその化合物の触媒濃度が20～400ppmであること

特開昭63-147521(3)

であり、更に蒸気ガスを冷却させた後に金属又はその化合物に接触させることであり、更に又、写真処理液がチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）を含有することであり、更にチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）に加えて銅イオンを含有することであり、蒸気発生時の蒸気圧が 3~14 であることである。

また本発明に係る写真処理液の処理装置は、写真処理液の供給手段と、蒸気槽を受け入れる蒸気槽と、蒸気槽内の蒸気を加熱する加熱手段とを有し、蒸気槽を加熱・蒸気・蒸気する写真処理液の処理装置において、蒸気ガスの排出経路上に本発明の触媒を設けたことを特徴とする。

【作用】

写真処理液を蒸気処理しようとするとき、アンモニアの発生が多く、特に pH が高い領域でアンモニア臭がひどく、蒸気中にチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) が存在するとその臭気は著しい。このアンモニア臭を除去するために種々試みられているが、触媒を用いた例はない。

一般に触媒は各種反応過程において用いられているが、臭気除去においてはそれほど積極的には用いられていない。特に SO_2 ガス、 H_2S ガスのようなガスに対しては、あまり用いられない。これは SO_2 や H_2S が、触媒活性を低下させる、即ち触媒毒として作用するからである。

しかるに本発明の処理対象である写真処理液はチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）や亜硫酸イオン（例えば亜硫酸アンモニウム）等を含有し、加熱過程で H_2S 、 SO_2 ガスの生成が予想される。このため従来、この種の写真処理液の蒸気処理において触媒をガス処理に用いた例は見られない。

本発明者等は、従来試みられたことのない、写真処理液の蒸気処理において触媒利用を試み、以外にも SO_2 や H_2S による触媒毒が少なく、効果的に臭気ガスを分解・処理できることを見出した。

本発明者等は上記の知見に基づき更に研究を重ねた結果、特有の触媒を用いた場合にのみ触媒効

を受けることなく、効果的にアンモニア臭を除去できることを見出し、本発明に至ったものである。

【実施例】

以下、本発明の実施例を器具の断面図の一例について図 1 図面に基づき説明する。

図 1 図は器具の断面図の一例を示す断面図である。

図において、1 は写真処理液の供給手段、1A は供給手段 1 に用いられる蒸気供給管、2 は写真処理液を加熱前に予熱するための予熱器、3 は蒸気発生器、4 は加熱手段、たとえばヒーター、5 は蒸気発生器 3 内の蒸気を加熱した時に発生する蒸気を蒸気槽 6 内に排出するための蒸気排出管、6 は蒸気槽を冷却するためのガスターラー、7 はガスターラー用ファン、8 は蒸気ガスの排出経路上に設けられた本発明の触媒である、9 は蒸気発生器を冷却して得られる蒸気を貯留するための留液槽、10 は留液されたガスを蒸気槽に戻すための戻液ファン、A は写真処理液に pH 調整剤を供給する手段であり、例えば pH 調整剤タンク 11、pH 調整剤ポンプ 12、pH 調整剤供給管 13、pH コントローラー 14 等からなる。B は写真処理液に蒸気発生イオン及び亜硫酸イオンを放出する化合物供給手段であり、例えば蒸気発生タンク 15、蒸気発生ポンプ 16、蒸気発生供給管 17 等からなる。TG は温度コントローラーである。

以上の装置を用いて加熱・蒸気処理するプロセスの概略を説明すると、蒸気槽 6 には供給管 1A を介して蒸気槽 6 に供給され、ヒーター 4 により加熱・蒸気される。蒸気発生時の蒸気槽の pH は 3.0~11.0、好ましくは 4.0~10.0、より好ましくは 5.0~10.0 に維持される。なお必要に応じて蒸気槽には後述の亜硫酸イオン及び/または蒸気発生イオンを放出することのできる化合物が含有せしめられる。加熱過程は温度コントローラー 14 で適宜調整される。

蒸気ガスは予熱器 2 で蒸気と熱交換され、ガスターラー 6 に送られ、冷却された後、本発明の触媒 8 と接触し、アンモニアガスが分解される。冷

特開昭63-147521 (4)

加により生じた密度は容積倍率に制限され、膨張を促さずすることなく、また 800, 600, 80 等の排水係数を満足するものであるため、必要に応じて同列等への放流又は再利用が可能である。放流の上端ガスは圧縮を促さずすることなく、また問題となる成分も含有しないため、留量の排出の支障とはならない。

一方留量中の密度は加熱・蒸発時間の経過と共に密度が減少し調整される。加熱用のヒーターはタイマーの作動によって停止し、加熱が終了する。残留留量は系外に排出される。

次に本発明の実施例である蒸気発生方法について詳述する。

本発明の触媒としては上記 (11)~(14)の金属又はその化合物が用いられ、中でも Pt, Pd, Ni, Fe を用いることが好ましい。

上記金属の化合物としては、各金属の硫化物、塩化物及び酸化金属、ヘキサクロロ白金、酸化ロジウム、ギ酸ニッケルなどを挙げることができる。

ればよいが、蒸気ガスの冷却の前後を問わず、好ましくは蒸気ガスが冷却された後、厚さ上記実施例におけるガスターミナルの後に設けられることが好ましく、更に流動量が小さくて済むという観点から流動後のドライガスの排出ラインに設けることが好ましい。なお、本発明の触媒は、活性安定と異なって、蒸気ガスが流動する際の高密度を含む時点においても、触媒処理の触媒ができる触媒がある。

本発明においては、本発明の触媒以外に通常用いられる活性炭やゼオライト等の吸着設備を付加することもできる。

本発明においては、蒸気発生時の触媒のpHは、好ましくは 2.0~15.0、より好ましくは 4.0~10.0、特に 5.0~10.0の範囲にあることが好ましい。

pHが 3.0未満の場合には、Fe²⁺や SO₂の発生が著しく、触媒に悪影響を及ぼすので好ましくない。pHが 10以上が好ましく、pHが高すぎると Fe³⁺の発生が著しく、触媒に対する負荷が高

く、触媒自体としては、例えば NiO, SiO₂, TiO₂などを主成分とするセラミックスが用いられる。

触媒の形状は特に限定されず、蒸気ガスが通過可能な形状であればよく、例えばハニカム状、粒状、円柱状、球状等のいずれであってもよい。形状が粒状等の場合には、充填塔の中に充填して用いることが好ましい。ハニカム状の場合にはハニカム本体上に触媒を塗設していてもよい。

本発明において使用する触媒量は、処理するガス量（蒸気量の量に比例）と空間速度によって決定され、好ましくは触媒 1g 処理するにあたり 0.5 ml~1.5 (カサ体積) であり、より好ましくは 1.0 ml~0.5 ml (カサ体積) である。

本発明において触媒の流動速度は、20~400℃が好ましく、より好ましくは 50~350℃、特に好ましくは 120~250℃である。この温度範囲内であれば、H₂Oの分解が促進され好ましい。

本発明の触媒は蒸気ガスの排出経路上に設けら

る。

本発明に用いることができるpH調整剤は、広範囲のpH調整であり、明確に分けられる訳ではないが、例えば (1) pH調整剤に対して高濃度に溶解性を有する化合物、(2) 蒸気発生時のpHの調整（主に蒸下）に於いて外排によりpHを調整する（主に上昇）する化合物が挙げられる。

上記 (1) の化合物としては、例えば

- (1) Cu, Ni, Al, Fe, Zn等の金属化合物、金属水酸化物又は金属塩のようなpH低下によって(10⁻¹)を遊離し、溶解性を有する化合物
- (2) 炭酸塩の固体（例えば CaCO₃）のようにpHの低下によって溶解し、アルカリ性を呈する化合物
- (3) 有機酸（例えばクエン酸等）及びその塩のような緩衝剤
- (4) 無機酸（例えば硫酸、リン酸等）及びその塩のような緩衝剤
- (5) EDTA等のアミノカルボン酸系のキレート剤
- (6) 1-ヒドロキシエチルピペリジン-1,1'-ジホスホン酸等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組合

特開2005-147521(5)

で使用できる。

また上記(Ⅱ)の化合物としては、例えば

- (1) NaOH , KOH , Ca(OH)_2 等のアルカリ金属、又はアルカリ土類金属の水酸化物
- (2) 炭酸塩
- (3) ケイ酸塩(例えばケイ酸ソーダ等)
- (4) リン酸塩
- (5) 珪酸塩
- (6) Ca 塩や Mg 塩等のアルカリ土類金属塩
- (7) 有機酸及び無機酸等の各種酸(pH上昇時に使用)

等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組合せて使用できる。

本発明において上記pH調整剤の添加場所は、上記(Ⅰ)の化合物の場合には、加熱前に予め添加されていざよいので、蒸発槽3に供給される前の調液に含有せしめておいてもよいし、あるいは蒸発槽に供給後、加熱開始前に外部から添加されてもよい。なお上記(Ⅱ)の化合物の場合には蒸発槽3に外部から供給されることは初め

ある。

pH調整剤を外部から供給する場合には、第1図に示す如く、pH調整剤タンク11からpH調整剤ポンプ12により供給するようにしてもよいし、pH調整剤ポンプ12を用いずにタンク11を蒸発槽3の上方に設けヘッド田で供給するようにしてもよい。

本発明においてpH調整剤が液体である場合には、例えば第1図に示すように添加できるが、固体である場合には、結晶体を溶媒液又は蒸発液に添加してもよいし、あるいは予めタンクに溶解して第1図に示すように添加してもよい。

本発明においてpH調整剤を2種以上用いる場合、第1図に示すようにタンクから外部する場合、各添加化合物毎に複数のタンクを設けることが好ましいが、化合物の特性によっては、1つのタンクで共用できる場合もある。

本発明において第1図に示すようにpH調整剤を外部する場合、pHコントローラーの信号によって添加量を制御することもできる。例えば蒸

発槽3内のpHが加熱・蒸発時間の経過と共に低下した場合、コントローラーからの信号でポンプ12をONさせ、pH調整剤を供給するようにすることができ、なおポンプ12がストローク調整式である場合には、該ストロークを自動調整するようにすることもできる。

本発明においては蒸気を効果的に抑制するために重碳酸イオン及び重硫酸イオンを放出することのできる化合物の存在下で、蒸発の加熱・蒸発を行うことが好ましい。

写真処理液の中でも黄色保護液、漂白定着液は重碳酸イオンが含まれているが、漂白液のような場合には重碳酸イオンは含まれていない。また重碳酸イオンを含む調液であっても、蒸発によって減少・消失する。特に組合液液の場合減少速度が早く、数日の貯留によって消失されるため、かかる場合にも、当該方法は効果的である。

上記の「重碳酸イオンの存在下に加熱・蒸発する」ということは、蒸発槽に受け入れられた調液に重碳酸イオンを含有する場合、新たに添加

してもしなくてもよいが新たに添加することが好ましい。蒸液に重碳酸イオンを含有しない場合、蒸発中の重碳酸イオンが貯留によって消失した場合、あるいは加熱過程で消失した場合には、新たに添加して、重碳酸イオンを蒸液中に存在させながら、加熱・蒸発を行うことである。重碳酸イオン及び重硫酸イオンを放出できる化合物は、予め蒸発槽中の蒸液に存在させてもよいし、加熱蒸発の過程で逐次もしくは断続的に加えてもよい。また貯留した蒸液中に存在せしめ、該蒸液を逐次もしくは断続的に高濃縮に希釈してもよい。

蒸発槽中の重碳酸イオン(30 μM)の存在量は、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 6$ グラムイオン/L、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2$ グラムイオン/L、最も好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0.5$ グラムイオン/Lである。

上記の「重碳酸イオン(30 μM)」を放出することのできる化合物とは、蒸発槽で加水分解、もしくは加熱・分解等によってを放出する化合物である。

特開昭63-147521 (B)

具体的には以下の化合物が挙げられる。

先ず K_2SO_3 , Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, KHSO_3 , NaHSO_3 , NaHSO_4 , KHSO_4 等の無機の亜硫酸塩が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を選択して使用できる。これは無機塩に添加されて主に加水分解して SO_3^{2-} を放出する化合物である。

また下記一般式【I】又は【II】で示される置換硫酸塩付加物が挙げられ、これらのうちから選ばれる少なくとも一つの化合物を使用できる。

一般式【I】

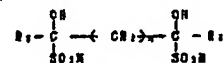


式中、 R_1 は水素原子または炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基を表し、 R_2 は炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基を表し、 R はアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。

一般式【I】で示されるカルボニル置換硫酸塩付加物の好ましいものの一つは、 R_1 が水素原子で

あり、 R_2 が炭素数1～4のアルキル基であるものであり、他の一つは R_1 および R_2 がそれぞれ炭素数1～4のアルキル基であるものである。

一般式【II】



式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1～8、好ましくは1～3のアルキル基を表し、 M はアルカリ金属またはアンモニウム基を表し、 n は0～8、好ましくは1～4の整数を表す。

一般式【II】で示されるカルボニルビス置換硫酸塩付加物の好ましいものの一つは、 R_1 および R_2 がそれぞれ水素原子であり、 n が1～4であるものであり、他の一つは R_1 および R_2 がそれぞれ炭素数1～3のアルキル基であり、 n が1～4の整数であるものである。

以下、上記一般式【I】又は【II】に示される置換硫酸塩付加物の具体例を示すが、これらに既

定されるものではない。

一般式【I】の例示置換硫酸塩付加物

- I-(1) アセトアルデヒド置換硫酸ナトリウム
- I-(2) プロピオンアルデヒド置換硫酸ナトリウム
- I-(3) ブチルアルデヒド置換硫酸ナトリウム
- I-(4) アセトン置換硫酸ナトリウム
- I-(5) ブタノン置換硫酸ナトリウム
- I-(6) ペンタノン置換硫酸ナトリウム

一般式【II】の例示置換硫酸塩付加物

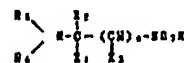
- II-(1) コヘキ酸アルデヒドビス置換硫酸ナトリウム
- II-(2) グルタルアルデヒドビス置換硫酸ナトリウム
- II-(3) β -メチルグルタルアルデヒドビス置換硫酸ナトリウム
- II-(4) マレイン酸ジアルデヒドビス置換硫酸ナトリウム
- II-(5) 2,4-ペンタジオンビス置換硫酸ナトリウム

上記の置換硫酸塩付加物は、1種を単独で用い

ても、2種以上を用いて用いてもよい。

上記以外の化合物として、加熱によって分解して SO_3^{2-} を放出する化合物としては、上記以外に下記一般式【A】で示される化合物が挙げられる。

一般式【A】



上式中 R_1 , R_2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基、炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基、又は炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基、又は炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基、又は炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基を表す。また R_3 , R_4 は互いに連結して環を形成してもよい。

R_1 又は R_2 において、炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基は、好ましくは炭素数1～4の炭素又は無炭素のアルキル基であり、置換アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基などが挙げられ、置換アルキル基としては、例えばヒドロキシ基で置換されたアルキル基（例えば2-ヒドロキシエチル基）、アルコキシ基で置換された

特開昭63-147521(7)

アルキル基が挙げられる。ここでアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロピル基等が挙げられる。また置換基を有してもよいアルキル基又はカルバモイル基は、好ましくは脂肪族基又は芳香族基を置換基として有してもよいアルキル基又はカルバモイル基であり、例えばアセチル基等の脂肪族アルキル基のほか、置換基として例えばアミノ基を有するアミノアセチル基（別名グリシル基）等の脂肪族アルキル基が挙げられ、また脂肪族のカルバモイル基のほか、置換基を有するものとして例えばN-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-テトラメチレンカルバモイル基等の置換カルバモイル基が挙げられる。
R₁, R₂が連結して形成される環としては例えばモルホリン環、ピペラジン環、ピロリジン環等が挙げられる。R₁, R₂として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基で、特に好ましいのは水素原子である。
R₁, R₂及びR₃は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

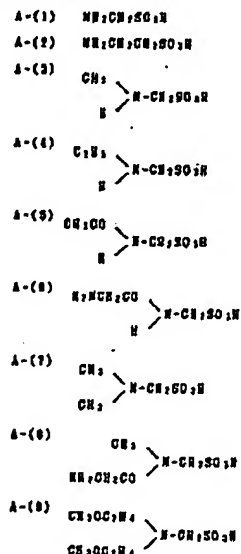
R₁~R₃において、置換基を有してもよいアルキル基は、好ましくは炭素数1~8の置換又は無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基などの脂肪族アルキル基のほか、置換基として例えばヒドロキシ基、カルボキシ基等を有するヒドロキシメチル基、β-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、2-ヒドロキシ-4-カルボキシブチル基等の置換アルキル基が挙げられる。

R₁, R₂及びR₃として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシ置換されたメチル基であり、特に好ましいのは水素原子である。

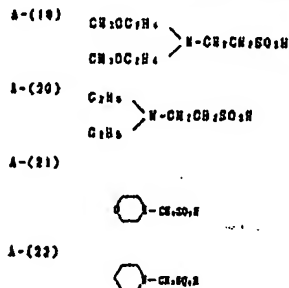
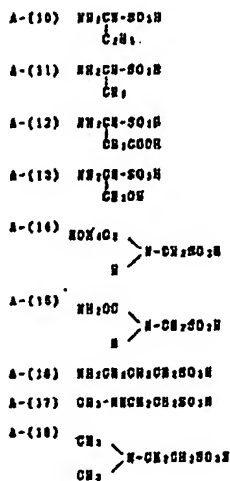
R₄は水素原子、アルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム等）を表す。R₅はR₁~R₃の置換、好ましくはR₁又はR₂、特に好ましくはR₁を表す。

以下本発明に用いられる一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【例示化合物】



特開2005-147521 (8)



上記化合物は単独で腐蝕に添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもある。

上記 SO_3H を放出できる化合物を外部から供給する場合には、第1図に示す如く、亜硫酸タンク14から亜硫酸ポンプ15により供給するようにしてもよいし、ポンプ15を用いずにタンク14を亜硫酸槽3の上方に設けヘッパ状で供給するようにしてもよい。

上記 SO_3H を放出できる化合物が液体である場

合には、例えば第1図に示すように添加できるが、固体である場合には、該固体を硫酸溶液又は硫酸液に溶解してもよいし、あるいは予めタンクに溶解して第1図に示すように添加してもよい。

上記 SO_3H を放出できる化合物を2種以上用いる場合、第1図に示すようにタンクから外排する場合には、各添加化合物毎に異なるタンクを設けることが好ましいが、化合物の物性によっては、1つのタンクで共用できる場合もある。

本発明において腐食を効果的に抑制するには、腐蝕槽3内でヒーター4から供給される熱量を調整することが好ましい。即ち、単位時間当りの加える熱量を多くすると、チオ硫酸塩が分解する前に結晶化され、外排に放出されず腐食を抑制でき、反面加える熱量が少なくなると、分解が促進され、腐食の原因となる物質の放出が促進化される。

以上、腐食の抑制方法及びその装置の一例について説明したが、これに限定されず、本発明の範囲には、種々の態様を含む。以下にその主な態様

を挙げる。なお下記以外の態様については発明例（例えば特開2005-147521号、特開2005-147522号、特開2005-147523号、特開2005-147524号、特開2005-147525号）の明細書と参照できる。

(1) 本発明の等質処理装置はチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）が含有されている時に特に本発明が有効に作用し、該チオ硫酸アンモニウムの含有濃度は5～500g/Lが好ましい。腐蝕の抑制としては例えば黄色硫酸塩と漂白剤硫酸又は安定剤との腐蝕液又は、あるいは漂白剤硫酸又は安定剤の腐蝕液等が挙げられる。また腐蝕液には腐イオンが含有されている時に特に本発明が有効に働き、その濃度は0.01～50g/Lの範囲にあることが好ましい。

また本発明においては、例えば無水硫酸銅等のような小容量の腐蝕液の処理に適用することが好ましい。ここに小容量とは、大容量な工場腐蝕液等に対する概念として用いているもので、個別設備上限定される訳ではないが、例えば1L/0～1000L/0程度をいう。

特開昭63-147521 (10)

1-ヒドロキシエチルピリジン-1,1-

ジホスホン酸 (80%) 1.0g
 臭化ナトリウム 1.2g
 炭化カリウム 20g
 ヒドロキシルアミン塩化物 2.5g
 臭化ナトリウム 0.8g

(-アミノ-2-メチル-4-エチル
 -H-(β-ヒドロキシルエチル)

アニリン硫酸塩 0.8g
 水酸化カリウム 1.2g
 水を加えて1とし、水酸化カリウムまたは
 20%硫酸を用いてpH 10.00に調整する。

【黄色液体補充】

炭酸カリウム 40g
 炭酸水素ナトリウム 0g
 重炭酸カリウム 7g
 臭化ナトリウム 0.9g

1-ヒドロキシエチルピリジン-1,1-

ジホスホン酸 (80%) 1.2g
 ヒドロキシルアミン硫酸塩 0.1g

臭化アンモニウム 170g
 水 310g
 水を加えて1とし、アンモニウム水または水
 酸を用いてpH 5.5に調整する。

【定形液】

チオ硫酸アンモニウム 150g
 無水亜硫酸ナトリウム 12g
 ノクシア硫酸ナトリウム 2.5g
 エチレンジアミンテトラ酸塩
 2ナトリウム 0.5g
 炭酸ナトリウム 10g

水を加えて1とし、アンモニウム水または水
 酸を用いてpH 7.8に調整する。

【定形液補充】

チオ硫酸アンモニウム 300g
 無水亜硫酸ナトリウム 15g
 ノクシア硫酸ナトリウム 3g
 エチレンジアミンテトラ酸塩
 2ナトリウム 0.8g
 炭酸ナトリウム 14g

(-アミノ-2-メチル-4-エチル

-H-(β-ヒドロキシルエチル)
 アニリン硫酸塩 0.8g

水酸化カリウム 2g
 水を加えて1とし、水酸化カリウムまたは
 20%硫酸を用いてpH 10.12に調整する。

【空白液】

エチレンジアミンテトラ酸塩
 アンモニウム 100g
 エチレンジアミンテトラ酸塩
 2ナトリウム 10g
 臭化アンモニウム 100g
 水 100g

水を加えて1とし、アンモニウム水または水
 酸を用いてpH 5.5に調整する。

【空白液補充】

エチレンジアミンテトラ酸塩
 アンモニウム 170g
 エチレンジアミンテトラ酸塩
 2ナトリウム 12g

水を加えて1とし、アンモニウム水または水
 酸を用いてpH 7.5に調整する。

【第1安定液及び第1安定液補充】

5-クロロ-2-メチル-4-
 イソチアゾリン-3-オン 0.02g
 2-オクタール-4-イソチアゾリン
 -3-オン 0.02g
 エチレングリコール 1.0g
 水で1とし、20%硫酸でpH 7.0に調整する。

【第2安定液及び第2安定液補充】

ホルマリン (37%水溶液) 20g
 コニグダクス (小西六硝子工業社製) 50g
 水を加えて1とする。

黄色液体補充は、カラーネガフィルム100cm
 当り 12.5mlを黄色液体に補充し、空白補充
 は、カラーネガフィルム100cm当り5.5mlを空白
 液に補充し、定形液補充は、カラーネガフィルム
 100cm当り80mlを定形液に補充し、更に第1安定
 液補充は、カラーネガフィルム100cm当り80mlを
 第1安定液に補充し、第2安定液には第2安定液

特開昭63-147521 (11)

高純度カラーネガフィルム100μm厚180mmを流した。

(ペーパー処理)

次いでサクラカラー5Rペーパー(小西六写真工業社製)に接触後、次の処理工程と処理液を使用して処理を行った。

基準処理工程

(1) 脱色処理	50℃	3分30秒
(2) 漂白処理	50℃	1分30秒
(3) 安定化処理	15℃～35℃	3分
(4) 乾燥	75℃～100℃	約2分

処理液組成

【脱色脱色タンク液】

ベンジルアルコール	150g
エチレングリコール	150g
重碳酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	1.2g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	14.0g
3-メチル-4-アミノ-5-エチル-2-	

3-メチル-4-アミノ-5-エチル-2-

(3-メチル-4-アミノ-5-エチル-2-

アニリン硫酸塩	0.0g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンズ	
スルホン酸誘導体)(商品名ケイコールPX-	
コンタ(新日化学工業社製))	2.0g
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-	
ニホスホン酸	0.5g
ヒドロキシエチルイミノジ酸塩	5.0g
塩化マグネシウム・6水塩	0.9g
1,2-ヒドロキシベンゼン-3,5-	
ジスルホン酸-ニナトリウム塩	0.3g

水を加えて1とし、水酸化カリウムでpH 10.70とする。

【漂白定着タンク液】

エチレングリコールと酢酸第2液

アンモニウム2水塩	10.0g
エチレングリコール	3.0g
酢酸第2液(70%濃度)	100.0g
重碳酸アンモニウム(40%濃度)	27.0g

(3-メチル-4-アミノ-5-エチル-2-

アニリン硫酸塩	4.5g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンズ	
スルホン酸誘導体)(商品名ケイコールPX-	
コンタ(新日化学工業社製))	1.0g
ヒドロキシエチルデン-1,1-	0.0g
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-	
ニホスホン酸	0.4g
ヒドロキシエチルイミノジ酸塩	0.0g
塩化マグネシウム・6水塩	0.7g
1,2-ヒドロキシベンゼン-3,5-	
ジスルホン酸-ニナトリウム塩	0.2g
水を加えて1とし、水酸化カリウムと硫酸で	
pH 10.20とする。	

【脱色脱色タンク液】

ベンジルアルコール	200g
エチレングリコール	200g
重碳酸カリウム	0.0g
炭酸カリウム	10.0g
ヒドロキシエチルデン-1,1-	4.0g

水を加えて全量を1とし、炭酸カリウムまたは水酸化ナトリウムでpH 7.1に調整する。

【漂白定着タンク液A】

エチレングリコールと酢酸第2液	
アンモニウム2水塩	200.0g
炭酸カリウム	12.0g

水を加えて全量を1とする。

この溶液のpHは8.7±0.1である。

【漂白定着タンク液B】

酢酸第2液アンモニウム(70%濃度)	500.0g
重碳酸アンモニウム(40%濃度)	250.0g
エチレングリコールと酢酸第2液	17.0g
水酸化	65.0g

水を加えて全量を1とする。

この溶液のpHは8.7±0.1である。

【水酸化アンモニウムと酢酸第2液】

エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-	
ニホスホン酸(40%水塩)	1.0g
アンモニウム水(水酸化アンモニウム	

特開昭63-147521 (12)

15%水溶液)

2.0g

水で1Lとし、箱内でpH 7.4とする。

自動脱酸機に上記の黄色脱酸タンク液、漂白定着タンク液及び安定タンク液を調製し、前記サクラカラー300ペーパー試料を通過しながら分画脱色に上記した黄色脱酸液と漂白定着液をA、Bと安定液をCと安定キャップを通じて補充しながらランニングテストを行った。補充量はカラーペーパー100張りそれぞれ黄色脱酸タンクへの補充量として100mL、漂白定着タンクへの補充量として漂白定着液A、B各々 50mL、安定液への補充量として水洗代替安定液を250mL補充した。なお、自動脱酸機の安定化時は試料の流れの方向に第1箱〜第3箱となる安定槽とし、最終槽から導管を行い、最終槽からのオーバーフロー直をその前段の槽へ流入させ、さらにこのオーバーフロー直をまたその前段の槽へ流入させる多相向流方式とした。

水洗代替安定液の補充量が安定タンク容量の3倍となるまで連続処理を行った。

上記処理によって生じるすべての有害処理副産物を混合し、次の処理を行った。

実験例1

5Lの有害処理副産物を第1図に示す装置に受け入れて、所定処理を行った。

装置としてpH調整を行い、脱色温度を表1のように変化させ、脱色装置のガス中 NH_3 、 H_2 の濃度を測定した。その結果を表1に記した。

表 1

温度 (°C)	10	20	50	120	200	250	350	400	500
NH_3 (ppm)	500	1.0	0.5	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5
H_2 (ppm)	0	0	0	0	0	0	0.1	10	30

表1から明らかなように、アンモニア臭は20°C以上、50°C以上、120°C以上になるにつれて徐々に低減されることが利かった。一方50°Cは40°C以下、250°C以下、250°C以下となるにつれて低減されることが利かった。特に120〜250°Cの範囲で脱色させるとほとんど臭わないことが利かった。

実験例2

実験例1において、装置をpH調整、NH調整、1r調整、Fe調整、Co調整、Ni調整、Zn調整、Cu調整、Ce調整、Zn調整、Ni調整に代えて同様の実験を行った所、pH調整、NH調整、1r調整の脱色については実験例1と同様の結果が得られたが、Fe調整、Co調整、Ni調整、Zn調整、Cu調整、Ce調整、Zn調整、Ni調整については、ややアンモニア除去性能が劣った。

実験例3

実験例1で用いた装置を加熱開始前に表2に示すpHに調整した。pH調整例として H_2SO_4 と NaOH を用いた。

装置・装置を開始し、脱色ガスを冷却した後、pH調整装置を通過させた。脱色温度は200°Cとした。

脱色温度後の NH_3 濃度及び通過後の NH_3 濃度並びにアンモニアを測定した。その測定結果を表2に記した。なおアンモニア臭については「セニター」10人による嗅覚検査によった。表2中、「-」は臭い

を感じた者0、「+」は2〜3人、「++」は4〜5人、「+++」は6人以上をそれぞれ示している。

表-2

調整pH	2	3	4	5	7	8	10	12	14
脱色後の NH_3 (ppm)	90	100	150	200	500	1000	2000	4000	8000
通過後の NH_3 (ppm)	10	20	20	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
アンモニア臭	-	-	-	-	-	-	-	-	+

表2から明らかなように、調整pHが2〜14においては NH_3 及びアミンの臭いが低減され、pHが5〜12においてはより NH_3 及びアミンの臭いが低減され、pHが5〜12においては NH_3 及びアミンの臭いなくなってしまうという画期的なものであることが利かった。

実験例4

実験例3において装置をpH調整、NH調整、1r調整、Fe調整、Co調整、Ni調整、Zn調整、Cu調整、Ce調整、Zn調整、Ni調整に代えて同様の実験を

Searching PAJ

2/2 ページ

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office